

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. April 2001 (05.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/23453 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/67,
18/80, C09D 175/16

VÖLLINGER, Frank [DE/DE]; Klosterstrasse 56, 67480
Edenkoben (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09559

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter,
Kinzebach & Partner (GbR), Ludwigsplatz 4, 67059
Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmelde datum:
29. September 2000 (29.09.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 47 054.5 30. September 1999 (30.09.1999) DE
100 33 697.3 12. Juli 2000 (12.07.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zwei buchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS WHICH CAN BE HARDENED WITH MIT UV-RADIATION AND
THERMALLY, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: MIT UV-STRAHLUNG UND THERMISCH HÄRTBARE WÄSSRIGE POLYURETHANIDISPERSIONEN
SOWIE DEREN VERWENDUNG

WO 01/23453 A1

(57) Abstract: The invention relates to aqueous polyurethane dispersions which can be hardened with UV radiation and thermally. Said polyurethane dispersions contain the following: compounds bonded with polyisocyanates, with C=C double bonds that can be polymerised with UV-radiation; aliphatic diols inserted with isocyanates, with a molecular weight of less than 500 g/mol; compounds bonded with isocyanates, with carboxylic acid or sulphonic acid groups and/or salts thereof, free hydroxyl groups and compounds with blocked isocyanate groups. The inventive polyurethane dispersions are suitable for coating thermostable substrates such as metal substrates and can be advantageously used for clear automobile lacquers.

(57) Zusammenfassung: Mit UV-Strahlung und thermisch härtbare wässrige Polyurethandispersionen enthalten über Polyisocyanate gebundene Verbindungen mit durch UV-Strahlung polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen, über Isocyanate eingebaute ali- phatische Diole mit einem Molekulargewicht von unter 500 g/mol, über Isocyanate gebundene Verbindungen mit Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen und/oder Salzen davon, freie Hydroxylgruppen sowie Verbindungen mit blockierten Isocyanatgruppen. Sie eignen sich zum Beschichten von thermostabilen Substraten wie Metallsubstraten und lassen sich mit Vorteil für Automobilklarlaecke verwenden.

Mit UV-Strahlung und thermisch härtbare wässrige Polyurethandispersionen sowie deren Verwendung

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft mit UV-Strahlung und thermisch härtbare Polyurethandispersionen, die mit UV-Strahlung polymerisierbare C=C-Doppelbindungen, Hydroxylgruppen und blockierte Isocyanatgruppen in einem Molekül oder die blockierten Isocyanatgruppen in zugemischten Verbindungen aufweisen sowie Verfahren zu deren Herstellung und Anwendung.

Strahlenhärtbare Polyurethandispersionen sind z. B. aus der DE-A 4434554 der Anmelderin bekannt und werden aus Polyisocyanaten, hydroxylgruppenhaltigen Polyester, Verbindungen mit einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppe und einer Säuregruppe und Verbindungen mit einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppe und C=C-Doppelbindungen hergestellt. Die Produkte lassen jedoch bzgl. ihrer Verarbeitbarkeit noch Wünsche offen. Die US-A 5,859135 beschreibt wässrige Beschichtungsmischungen mit einem lipophilen Polymeren mit mindestens einer Hydroxylgruppe und einem Molekulargewicht von bis zu 100000, das einerseits mit einer vernetzbaren funktionellen Gruppe, andererseits über ein Polyisocyanat mit einer Gruppierung mit Carboxylgruppen sowie mit einem hydrophilen Polyalkylenoxidmonoether-Rest verbunden ist.

Nachteilig ist, dass damit hergestellte Beschichtungen auch nach der Verarbeitung eine relativ hohe eigene Hydrophilie aufweisen. Die US-A 5,296,529 beschreibt ein selbstvernetzendes Harz mit Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und verkappten Isocyanatgruppen, das aus a) einem Copolymerisat eines Vinylmonomeren mit freien und verkappten Isocyanatgruppen mit einem Styrol- und/oder (Meth)acrylat-Comonomeren und b) einem Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen enthaltenden Polyesterharz hergestellt wird, wobei einige Hydroxylgruppen des Polyesterharzes mit einigen freien Isocyanatgruppen des Vinylcopolymerisats umgesetzt und danach restliche Isocyanatgruppen verkapppt werden. Es ist ersichtlich, dass einer gut reproduzierbaren Produktion des Systems das Risiko einer vorzeitigen ungewünschten Vernetzung der beiden Polymeren entgegensteht. Auch enthält das beschriebene System keine mit UV-Strahlung härtbaren Doppelbindungen und beschreibt auch keine Strahlenhärtung derselben.

Die DE-A-198 60 041 beschreibt Umsetzungsprodukte von a) Polyisocyanaten und b) niedrigmolekularen Hydroxylverbindungen mit C=C-Doppelbindungen wie Hydroxyalkyl(meth)acrylaten oder Hydroxyalkyvinylethern, die zum größten Teil Allophanate der Polyisocyanate mit den ungesättigten Alkoholen darstellen. Die niedrigmolekularen und niedrigviskosen Reaktionsprodukte weisen im Molekül einen hohen Gehalt an polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen auf und lassen sich sowohl mit UV-Strahlen polymerisieren als auch unter Mitwirkung der Isocyanatgruppen thermisch oder durch Einwirkung von Wasserdampf, Ammoniak oder Aminen härten. Eine Anwendung in Form von wässrigen Dispersionen ist nicht beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, mit UV-Strahlung und auch thermisch härtbare wässrige Polyurethandispersionen herzustellen, die Beschichtungen mit guter Chemikalienfestigkeit und guten mechanischen Eigenschaften ergeben, insbesondere eine hohe Kratzfestigkeit aufweisen und nach der Behandlung auch an unbelichteten Stellen physikalisch trocknen und für Außenanwendungen wie für eine Automobilrückierung geeignet sind.

20

Es wurde nun gefunden, dass die Aufgabe mit Polyurethandispersionen gelöst werden kann, die im Wesentlichen aufgebaut sind aus

- a) aliphatischen Polyisocyanaten mit einer NCO-Funktionalität von 2 bis 4,5,
- b) Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe sowie mindestens einer mit UV-Strahlung polymerisierbaren C=C-Doppelbindung,
- c) aliphatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxyl-, Mercapto- primäre und/oder sekundäre Aminogruppen mit einem Molekulargewicht von unter 500 g/mol,
- d) Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe sowie mindestens einer Carboxylgruppe oder Sulfonsäuregruppe,
- e) mindestens einer basischen Verbindung für eine Neutralisation oder Teilneutralisation der Säuregruppen der Verbindungen d),
- f) ein Isocyanat-Blockierungsmittel (oder Verkappungsmittel) (f1), das Isocyanatgruppen in blockierte (verkappte) Isocyanatgruppen mit einer Deblockierungstemperatur im Bereich von 70 bis 160 °C umwandelt, oder Zusatz einer Verbindung (f2), die blockierte Isocyanatgruppen aufweist, sowie

g) gegebenenfalls einer von den Verbindungen b) bis f) verschiedenen Verbindung, die nur eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe aufweist,

5 wobei die mit einem stöchiometrischen Überschuss an NCO-Gruppen im Verhältnis zu den OH-Gruppen hergestellten Reaktionsprodukte von a) mit b) und gegebenenfalls c) mit zur Dispergierbarkeit in wässrigem Medium hinreichenden Mengen an Verbindungen d) und e) umgesetzt und durch Reaktion mit Isocyanat-Blockierungsmitteln

10 (f1) Isocyanatgruppen in blockierte Isocyanatgruppen umgewandelt oder Verbindungen mit blockierten Isocyanatgruppen (f2) zugegeben wurden.

Zu den Bausteinen der Polyurethandispersion:

15

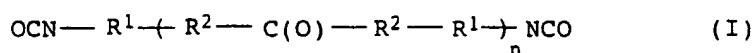
Komponente a)

Als aliphatische Polyisocyanate a) mit einer NCO-Funktionalität von 2 bis 4,5 und bevorzugt 2,0 bis 3,5 kommen als aliphatische 20 (einschließlich cycloaliphatische) Diisocyanate insbesondere in Frage Hexamethylendiisocyanat, 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatome-thyl)cyclohexan, Isophorondiisocyanat und Di(isocyanatocyclohe-xyl)methan. Bevorzugt sind Polyisocyanate mit einer Funktionali-tät von mindestens 3 wie Isocyanuratgruppen, Biuretgruppen, Uret-25 diongruppen oder Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate. Bei den Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyiso-cyanaten handelt es sich insbesondere um einfache Trisisocyana-toisocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate dar-stellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Iso-30 cyanuratring aufweisenden Homologen. Die Isocyanatoisocyanurate haben im Allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5. Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate sind Additionspro dukte von 3 Molekülen Diisocyanat mit 1 Molekül Wasser und weisen 35 insbesondere einen NCO-Gehalt von 18 bis 22 Gew.-% und eine mitt-lere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5 auf. Urethan- und/oder Al-lophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate können z. B. durch Um-setzung von überschüssigen Mengen an Diisocyanat mit einfachen 40 Alkoholen wie z. B. Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2-Dihydroxy-propan oder deren Gemischen erhalten werden und haben im Allge-meinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3. Als Polyisocyanate mit einer NCO-Funktionalität über 2 seien auch die Addukte von 3 Mol Diiso-cyanaten wie Isophorondiisocyanat an dreiwertige Alkohole wie an 45 Trimethylolpropan genannt.

Bevorzugt umfasst die Komponente a) wenigstens eine Verbindung Va) mit zwei freien Isocyanatgruppen, mindestens einer Allophanatgruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindung, wobei direkt an die Doppelbindung eine Carbonylgruppe oder ein Sauerstoffatom in Etherfunktion gebunden ist.

Vorzugsweise ist die Verbindung Va) ausgewählt unter Verbindungen der allgemeinen Formel I

10



15 worin

n für eine ganze Zahl von 1 bis 10 steht,

R¹ für eine zweiwertige aliphatische oder alicyclische C₂- bis 20 C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit oder eine aromatische C₆- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit steht,

R² in jeder Wiederholungseinheit einmal für -NH- und einmal für

25



30 steht, wobei R³ für einen von einem Alkohol A durch Abstraktion des H-Atoms von der alkoholischen Hydroxylgruppe abgeleiteten Rest steht, wobei der Alkohol A zusätzlich wenigstens eine radikalisch polymerisierbare C=C-Doppelbindung aufweist und wobei direkt an die Doppelbindung eine Carbonylgruppe oder ein Sauerstoffatom in Etherbindung gebunden ist.

Bei den Resten R¹ handelt es sich bevorzugt um solche, die sich durch Abstraktion der Isocyanatgruppe von üblichen aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten ableiten. Bei den Diisocyanaten 40 handelt es sich bevorzugt um aliphatische Isocyanate mit 4 bis 20 C-Atomen. Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, Hexylmethylenediisocyanat, Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylenediisocyanat, Tetradecamethylenediisocyanat, Derivate des Ly-45 sindiisocyanates, Tetramethylxylylenediisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'- oder 2,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, Isophorondiiso-

cyanat, 1,3- oder 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)cyclohexan, 2,4-, und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat, m- oder p-Xylylen-diisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,3-5 oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylen-4,4'-diisocyanat, 4,4'Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyldiisocyanat, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat und Diphenylether-4,4'-diisocyanat. Es können Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen. Bevorzugt 10 sind Hexamethylendiisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Isophorondiisocyanat, Tetramethylxylendiisocyanat und Di(isocyanatocyclohexyl)methan.

Bei den Alkoholen A, von denen sich der Rest R³ ableitet, handelt 15 es sich z. B. um Ester aus α,β-ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure (im Folgenden kurz "(Meth)Acrylsäure"), Crotonsäure, Acrylamidglykolsäure, Methacrylamidoglykolsäure oder Vinylsäure und Polyolen mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen und wenigstens 2 Hydroxylgruppen, wie Ethylenglykol, Diethylen-20 glykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentan-diol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, 25 Ditrimethylolpropan, Erythrit und Sorbit, sofern der Ester wenigstens eine, gegenüber Isocyanat reaktive OH-Gruppe aufweist. Weiterhin können sich die Reste R³ auch von den Amiden der (Meth)-Acrylsäure mit Aminoalkoholen z. B. 2-Aminoethanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol oder 2-(2-Ami-30 noethoxy)ethanol und den Vinylthern der vorgenannten Polyole ableiten, sofern sie noch eine freie OH-Gruppe aufweisen.

Weiterhin sind auch ungesättigte Polyether- oder Polyesterole 35 oder Polyacrylatpolyole mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 10 als Reaktivkomponenten geeignet.

Bevorzugt leiten sich die Reste R³ von Alkoholen wie 2-Hydroxy-ethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1,4-Butandiol-mono(meth)acrylat, Neopentylglykolmono(meth)acrylat, Glycerin-40 mono- und -di(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono- und -di(meth)-acrylat, Pentaerythritdi- und -tri(meth)acrylat ab. Besonders bevorzugt ist der Alkohol A ausgewählt aus 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat. Beispiele für Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit Aminoalkoho-45 len sind Hydroxyalkyl(meth)acrylamide wie N-Hydroxymethyl(meth)-acrylamid, N-Hydroxyethyl(meth)acrylamid, 5-Hydroxy-3-oxo-pentyl(meth)acrylamid, N-Hydroxyalkylcrotonamide wie N-Hydroxyme-

thylcrotonamid oder N-Hydroxyalkylmaleinimide wie N-Hydroxyethylmaleinimid.

Insbesondere umfasst die Komponente a) wenigstens eine Verbindung
5 Va) und wenigstens ein weiteres, davon verschiedenes aliphatisches oder araliphatisches Polyisocyanat. Bevorzugte weitere Polyisocyanate sind Polyisocyanate mit einer NCO-Funktionalität von 2 bis 4,5, besonders bevorzugt 2 bis 3,5. Bevorzugt werden aliphatische, cycloaliphatische und araliphatische Diisocyanate ein-
10 gesetzt. Dazu zählen z. B. Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylenediisocyanat, 2,3,3-Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylenediisocyanat, Isophorondiisocyanat, 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Di(isocyanatocyclohexyl)methan, Tetramethylxylendiisocyanat und Mischungen davon. Bevor-
15 zugt sind Polyisocyanate, die neben zwei oder mehreren Isocyanatgruppen noch eine Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe der Urethan-, Harnstoff-, Biureth-, Allophanat-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Uretdion- und Isocyanuratgruppen aufweisen. Bevorzugt werden als weitere Polyisocyanate Isophorondiisocyanat, 1,3- und
20 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, deren Isocyanurate, Biurete und Allophanate und Mischungen davon eingesetzt.

Besonders bevorzugte Polyisocyanate als Ausgangsstoffe für die Herstellung der erfindungsgemäßen härtbaren Polyurethandispersio-
25 nen sind Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate des Hexamethylenediisocyanats oder des Isophorondiisocyanats mit den C=C-Gruppierungen enthaltenden Hydroxylverbindungen b), wie sie in der DE-A-198 60 041 beschrieben sind und ganz besonders die entsprechenden Umsetzungsprodukte der Polyisocyanate mit den Hydro-
30 xyalkyl(meth)acrylaten.

Komponente b)

Die Verbindungen der Komponente b) weisen allgemein eine radikalische polymerisierbare C=C-Doppelbindung sowie mindestens eine weitere gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe auf. Bevorzugte Verbindungen der Komponenten b) sind z. B. die Monoester zwei- oder mehrwertiger Alkohole mit α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Anhydriden. Als α,β-ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Anhydride können z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Crotonsäure, Itaconsäure, etc. eingesetzt werden. Bevorzugt werden Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt. Geeignete Alkohole sind z. B. Diole wie Glykole, bevorzugt Glykole mit 2 bis zu 25 Kohlenstoffatomen, wie z. B. 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,4-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol,

Diethylenglykol, etc. Geeignete Triole und Polyole weisen z. B. 3 bis 25, bevorzugt 3 bis 18 Kohlenstoffatome auf. Dazu zählen z. B. Glycerin, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit etc. Vorzugweise sind die Verbindungen der Komponente b)

5 ausgewählt unter 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexylacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexylmethacrylat, Trimethylolpropanmonoacrylat und Mischungen davon. Gewünschtenfalls können diese Verbindungen auch noch durch Umsetzung mit einem geeigneten Kettenverlängerer, wie z. B. einem mehrfunktionellen Isocyanat oder einer mehrfunktionellen Carbonsäure, kettenverlängert sein.

15 Geeignete Verbindungen b) sind weiterhin die Ester und Amide von Aminoalkoholen mit den zuvor genannten α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren, Hydroxyalkylvinylether wie Hydroxybutylvinylether etc.

20 Als Verbindungen b) mit mindestens einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppe sowie mindestens einer in Gegenwart eines Photoinitiators mit UV-Strahlung polymerisierbaren C=C-Doppelbindung kommen vor allem Methacrylsäuremonoester und Acrylsäuremonoester 25 von aliphatischen Diolen sowie Methacrylamide und Acrylsäureamide von Aminoalkoholen in Frage, ferner Hydroxyalkylvinylether wie Hydroxybutylvinylether in Frage, von denen Hydroxyalkylacrylate mit 2 bis 4 C-Atomen im Alkylrest wie 2-Hydroxyethylacrylat bevorzugt sind, bei denen die benachbarte Carbonyl- oder Ethergruppe zur Aktivierung der C=C-Doppelbindung beiträgt.

Komponente c)

Bei der Polyurethanherstellung werden mit Vorteil weitere aliphatische Verbindungen c) mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reagierenden Hydroxyl-, Mercapto- und/oder Aminogruppen mit einem Molekulargewicht von unter 500 g/mol mitverwendet. Hierfür kommen insbesondere hydrolysestabile kurzkettige Diole in Frage wie Di-hydroxymethylcyclohexan, Bis(hydroxycyclohexyl)propan, Tetramethylcyclobutandiol, Cyclooctandiol oder Norbornandiol. Bevorzugt werden Kohlenwasserstoffdiole mit einer C-Zahl von 6 bis 20 mitverwendet, wie Hexandiol, Octandiol, Decandiol oder Dodecandiol.

45 Eine Mitverwendung von mehrfunktionellen Alkoholen, Aminoalkoholen oder Thioalkoholen kann aber auch zur Einführung von mit Isocyanaten reagierenden funktionellen Gruppen vor der Endaushärtung dienen, wenn dabei die Stöchiometrie so gewählt wird, dass bei

Reaktionen vor der Endaushärtung statistisch nur wenige der gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen reagieren. Zur Beschleunigung der Reaktion der Polyisocyanate können die üblichen Katalysatoren wie Dibutylzinnndilaurat, Zinn(II)octoat oder Diazabi-
5 cyclo-(2,2,2)octan mit verwendet werden. Bei der Herstellung von Allophanaten der Polyisocyanate mit den ungesättigten Alkoholen bei Temperaturen von 20 bis 280 °C ist die Gegenwart von die Allophanatbildung fördernden Katalysatoren vorteilhaft, wie von Zink-organischen Verbindungen oder Tetraalkylammoniumverbindungen. Be-
10 züglich der Herstellung der Allophanate sei erneut auf die Ausführungen in der DE-A-198 60 041 verwiesen.

Komponente d)

15 Als Verbindungen d) mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe sowie mindestens einer Carbonsäure- oder Sulfon- säuregruppe kommen insbesondere aliphatische Monomercapto-, Mono- hydroxy- und Monoamino- und Iminocarbonsäuren und entsprechende Sulfonsäuren in Frage wie Mercaptoessigsäure (Thioglykolsäure),
20 Mercaptopropionsäure, Mercaptobernsteinsäure, Hydroxyessigsäure, Hydroxypivalinsäure, Dimethyloolpropionsäure, Hydroxydecansäure, Hydroxydodecansäure, 12-Hydroxystearinsäure, Hydroxyethansulfon- säure, Hydroxypropansulfonsäure, Mercaptoethansulfonsäure, Mer- captopropansulfonsäure, Aminopropansulfonsäure, Glycin (Amino-
25 sigsäure) oder Iminodiessigsäure.

Komponente e)

Als basische Verbindungen e) für eine Neutralisation oder Teil- neutralisation der Säuregruppen der Verbindungen kommen anorgani- sche und organische Basen wie Alkali- und Erdalkalihydroxide, -oxide, -carbonate, -hydrogencarbonate sowie Ammoniak oder pri- märe, sekundäre oder tert. Amine in Betracht. Bevorzugt ist die Neutralisation oder Teilneutralisation mit Aminen wie mit Etha-
35 nolamin oder Diethanolamin und insbesondere mit tert. Aminen, wie Triethylamin, Triethanolamin, Dimethylethanolamin oder Diethyl- ethanolamin. Die Mengen an eingeführten chemisch gebundenen Säu- regruppen und das Ausmaß der Neutralisation der Säuregruppen (das meist bei 40 bis 100 % der Äquivalenzbasis beträgt) soll hinrei-
40 chend sein, um eine Dispergierung der Polyurethane in einem wäss- rigen Medium sicherzustellen, was dem Fachmann geläufig ist.

Komponente f)

45 Als Blockierungsmittel für Isocyanatgruppen (f1) sind Verbindun- gen geeignet, die die Isocyanatgruppen in blockierte (verkappte) Isocyanatgruppierungen umwandeln, die dann unterhalb ihrer De-

blockierungstemperatur nicht die üblichen Reaktionen einer freien Isocyanatgruppe zeigen. Beim Erhitzen der blockierten Isocyanatgruppen auf eine Temperatur, die mindestens der Deblockierungs-temperatur entspricht, welche für die Zwecke dieser Erfindung im Bereich von 70 bis 160 °C liegen soll, werden die Isocyanatgruppen wieder freigesetzt und sind für übliche Isocyanatreaktionen, z. B. für Reaktionen mit funktionellen Gruppen wie z. B. Hydroxyl-, Mercapto- oder Aminogruppen zugänglich. Verbindungen, die Isocyanatgruppen blockieren (verkappen oder schützen), sind in der Literatur vielfach beschrieben (vgl. z. B. Z. W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3(1975) 73-99 sowie 9(1981) 3-28 oder Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie Bd. XIV/2, S. 61 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963). Als Blockierungsmittel von Isocyanatgruppen (f1) seien genannt Phenole, Caprolactam, Imidazole, Pyrazole, Pyrazolinone, 1,2,4-Triazole, Diketopiperazine, Malonsäureester und Oxime. Bevorzugt sind Oxime wie 2-Butanonoxim, 3,5-Dimethylpyrazol und 1,2,4-Triazole. Anstelle einer Blockierung von Isocyanatgruppen im gleichen Molekül mit dem Blockierungsmittel, was bevorzugt ist, kann aber auch eine niedermolekulare Verbindung, die blockierte Isocyanatgruppen enthält (f2), dem Polyurethan zugemischt werden, die dann beim Härteten unter Erhitzen auf mindestens die Deblockierungstemperatur reaktive Isocyanatgruppen freisetzt und für die Härtung bzw. Vernetzungsreaktion zur Verfügung stellt. Es ist auch möglich, Gemische von Isocyanat-Blockierungsmitteln mit unterschiedlichen Deblockierungs-temperaturen im vorgenannten Bereich zu verwenden.

Komponente g)

Schließlich können von den Verbindungen b) bis f) verschiedene Verbindungen g) mit nur einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppe mitverwendet werden, z. B. zur Modifizierung der Polyurethaneigenschaften bzw. zur Herabsetzung der Zahl reaktiver freier Isocyanatgruppen.

Zur Modifikation der erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen können ihnen in üblicher Art Reaktivverdünnner zugesetzt werden, wie sie in P.K.T. Oldring (Herausgeber), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, Vol. II, Chapter III: Reactive Diluents for UV & EB Curable Formulations, Wiley and SITA Technology, London 1997 beschrieben sind. Die Reaktivverdünnner sollen nach einer ersten Ausführungsform keine Hydroxylgruppen enthalten. Bevorzugte Reaktivverdünnner sind Ester der Acrylsäure, die sich von Diolen oder Polyolen ableiten, bevorzugt aliphatischen mehrwertigen Polyalkoholen und Alkoxylierungsprodukten derselben. Beispiele von sehr geeigneten Reaktivverdünnern, die auch zu einer weiteren Erhöhung der Härte der mit

den Polyurethandispersionen hergestellten Beschichtungen dienen können, sind z. B. Trimethylolethantri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat oder Pentaerythrittetra(meth)acrylat. Bevorzugt sind weiterhin Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Octandioldiacrylat, Octandioldimethacrylat, Nonandioldiacrylat, Nonandioldimethacrylat, Decandioldiacrylat, Decandioldimethacrylat. Geeignet sind weiterhin die Ester alicyklischer Diole, wie Cyclohexandioldi(meth)acrylat und Bis(hydroxymethylethyl)cyclohexandi(meth)acrylat. Weitere geeignete Reaktivverdünner sind Trimethylolpropanmonoformalacrylat, Glycerinformalacrylat, 4-Tetrahydropyranylacrylat, 2-Tetrahydropyranylmethacrylat und Tetrahydrofurfurylacrylat.

Nach einer weiteren Ausführungsform weisen die Reaktivverdünner wenigstens zwei funktionelle Gruppen auf, die ausgewählt sind unter radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen. Dazu zählen zum einen von der Komponente c) verschiedene polymere Polyole. Vorzugsweise liegt das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n dieser Polymere in einem Bereich von etwa 1000 bis 100000, besonders bevorzugt 2000 bis 10000. Die OH-Zahlen liegen vorzugsweise in einem Bereich von etwa 40 bis 200 mg KOH/g Polymer. Bevorzugte Polymere sind z. B. Copolymerisate, die wenigstens einen der zuvor genannten Monoester zwei- oder mehrwertiger Alkohole mit wenigstens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäure und wenigstens ein weiteres Comonomer, vorzugsweise ausgewählt unter Vinylaromaten, wie z. B. Styrol, Estern der zuvor genannten α,β -ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit Monoalkoholen, Vinyl estern von bis zu 20 Kohlenstoffatomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylhalogeniden, nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 oder 2 Doppelbindungen, ungesättigten Nitrilen, etc. und Mischungen davon einpolymerisiert enthalten. Dazu zählen weiterhin (teil)hydrolysierte Vinylester-Polymeren, bevorzugt Polyvinylacetate. Dazu zählen weiterhin Polyesterole auf Basis von aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Di-, Tri- und/oder Polycarbonsäuren mit Di-, Tri- und/oder Polyolen sowie Polyesterole auf Lacton-Basis. Dazu zählen weiterhin Polyetherole, die durch Polymerisation von cyclischen Ethern oder durch Umsetzung von Alkylenoxiden mit einem Startermolekül erhältlich sind, sowie durch Umsetzung von Polyetherolen mit Ammoniak erhältliche α,ω -Diaminopolyether. Dazu zählen weiterhin auch übliche, dem Fachmann bekannte Polycarbonate mit endständigen Hydroxylgruppen, die z. B. durch Umsetzung der zuvor genannten Diole mit Phosgen oder Kohlensäurediestern erhältlich sind.

11

Geeignete Reaktivverdünnner, die wenigstens eine radikalisch polymerisierbare C=C-Doppelbindung und wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe aufweisen, sind die noch freie Hydroxylgruppen aufweisenden Ester und Polyester der zuvor genannten ⁵ α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit Diolen oder Polyolen. Dazu zählen z. B. Pentaerythritdiacrylat, Dipentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythrittriacrylat, etc. Geeignet sind weiterhin die noch freie Hydroxylgruppen aufweisenden Ester alkoxiliert Polyole mit α,β -ethylenisch ungesättigten ¹⁰ Mono- und/oder Dicarbonsäuren, wie z. B. die Acrylate oder Methacrylate von alkoxiliertem Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können aus den beschriebenen Einzelkomponenten und vorstehenden Angaben nach dem ¹⁵ Fachmann üblichen Verfahren hergestellt werden, wobei bekannte lackübliche Zusatzstoffe, wie Verlaufsmittel, Entschäumer, UV-Ab- sorber, Farbstoffe, Pigmente und/ oder Füllstoffe mitverwendet werden können.

²⁰ Der Gehalt des Polyurethans in den wässrigen Dispersionen kann insbesondere zwischen 5 und 70 und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-% liegen, wobei der Feststoffgehalt gravimetrisch bestimmt wird.

²⁵ Vor der Härtung der Polyurethandispersionen mit UV-Strahlung ist es zweckmäßig, ihnen in einer Menge von 0,01 bis zu 10 und bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Trockengehalt der Dispersion, Photoinitiatoren zuzusetzen, wie sie in der Patentanmeldung ³⁰ DE-A-198 60 041 angegeben sind.

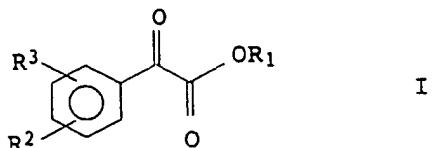
Hierzu zählen z. B. Benzophenon und Benzophenonderivate, wie ³⁵ 4-Phenylbenzophenon und 4-Chlorbenzophenon, Michlers Keton, Acetophenonderivate, wie 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, Benzoin und Benzoinether, wie Methyl-, Ethyl- und Butylbenzoinether, Ben-⁴⁰ zilketale, wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Anthrachinon und seine Derivate, wie Methylanthrachinon und tert.-Butylanthrachinon, Acylphosphinoxide, wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat, Methyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat und Bisacylphosphinoxide.

12

Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen wenigstens einen Photoinitiator, der ausgewählt ist unter Phenylglyoxalsäure und den Estern und Salzen davon. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel I

5

10



R^1 steht für ein H-Atom oder eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe. Bevorzugt steht R^1 für eine C₁-C₈-Alkylgruppe, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-.

15

R^2 und R^3 stehen unabhängig voneinander für ein H-Atom, eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe oder eine C₁-C₁₈-Alkoxygruppe.

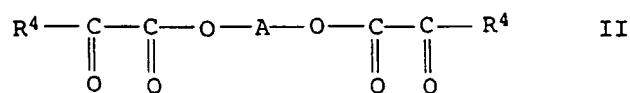
Bevorzugt stehen R^2 und R^3 unabhängig voneinander für ein H-Atom.

20

Der Phenyrring ist, soweit zumindest einen der beiden Reste R^2 und R^3 kein H-Atom ist, vorzugsweise in para-Stellung (4-Position) zur Carbonylgruppe substituiert.

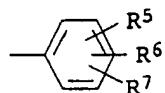
25 Besonders bevorzugt sind weiterhin Phenylglyoxalsäureester der Formel II

30



worin die beiden Reste R^4 unabhängig voneinander für einen Rest der Formel

35

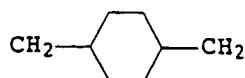


40 stehen,

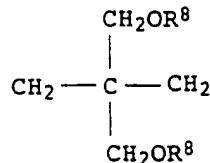
R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander für H, C₁-C₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch OH, OC₁-C₆-Alkyl oder OCOC₁-C₆-Alkyl substituiert ist, oder für OH oder OC₁-C₆-Alkyl stehen;

45 A für C₂-C₆-Alkylen oder einen Rest der Formeln

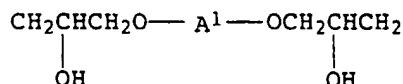
13



5



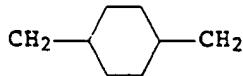
10



15

steht,
die Reste R⁸ unabhängig voneinander für H oder COCOR⁴ stehen und
A¹ für C₂-C₆-Alkylen oder

20



steht.

25

Derartige Verbindungen sind in der DE-A-198 26 712 und der deutschen Patentanmeldung P-199 13 353.0 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Vorzugsweise eignen sich die zuvor beschriebenen Photoinitiatoren auf Basis von Phenylglykoxalsäurederivaten für Außenanwendungen, da sie nicht oder wenig vergilben.

Nach einer geeigneten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen zusätzlich wenigstens einen thermischen Initiator. Bevorzugte thermische Initiatoren sind solche, die eine Halbwertzeit bei 60 °C von mindestens einer Stunde, bevorzugt mindestens 2 Stunden, aufweisen. Die Halbwertszeit eines thermischen Initiators, ist die Zeit, nachdem die Ausgangsmenge des Initiators zur Hälfte in freie Radikale zerfallen ist. Diese Initiatoren ermöglichen im Allgemeinen eine Filmbildung auf einem mit einer erfindungsgemäßen Dispersion beschichteten Substrat nach üblichen Methoden, wie z. B. Ablüften unter Erwärmung, wobei im Wesentlichen noch keine thermische Initiierung und Aushärtung stattfindet.

45

14

Bevorzugt wird die thermische Initiatorkomponente in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) bis g) eingesetzt.

5 Geeignete thermische Initiatoren sind im Allgemeinen sämtliche unter den Härtungsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen, wie z. B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen, hochsubstituierte z. B. hexasubstituierte Ethane, Amin-N-Oxide, Redoxkatalysatoren etc. Bevorzugt werden wasserlösliche Initiatoren eingesetzt. Geeignete thermische Initiatoren sind z. B. Triphenylmethylazobenzol, Benzoylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicumylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxi, Benzpinakol und dessen Derivate.

15

Weiterhin umfasst die thermische Initiatorkomponente bevorzugt wenigstens einen thermischen Initiator mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, wobei der Initiator auch nach Umsetzung mit einer Isocyanatgruppen-haltigen Verbindung befähigt ist, thermisch Radikale freizusetzen. Dazu zählen z. B. Initiatoren, die wenigstens eine Hydroxylgruppe aufweisen, über die sie in das Polymer eingebaut werden können.

Bevorzugt sind hexasubstituierte Ethane, insbesondere Benzpinakol und die Derivate davon, silylierte Pinakole, die z. B. unter dem Handelsnamen ADDID 600 der Firma Wacker kommerziell erhältlich sind oder Hydroxylgruppen-haltige Amin-N-Oxide, wie 4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxi (TEMPOL).

30 Bevorzugt sind Dispersionen, wobei die Isocyanatgruppen der Verbindungen der Komponente a) zu

- 0 bis 70 Mol-%, bevorzugt 20 bis 60 Mol-%, mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen wenigstens einer Verbindung der Komponente c),
- 2 bis 10 Mol-%, bevorzugt 4 bis 8 Mol-%, mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen wenigstens einer Verbindung der Komponente d),

40

umgesetzt sind. Der Rest der Isocyanatgruppen ad 100 Mol-% besteht im Wesentlichen aus blockierten Isocyanatgruppen. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis von blockierten NCO-Äquivalenten zu freien gegenüber NCO reaktiven Gruppen etwa 2:1 bis 1:2, insbesondere etwa 1:1.

In der DE-A-198 60 041 ist auch die Durchführung der Beschichtung der Substrate, die Durchführung der UV-Härtung, die vorteilhaft unter Inertgasatmosphäre, sowie die Durchführung der thermischen Härtung beschrieben, bei der sich ein Zusatz von Peroxid als vor-
5 teilhaft gezeigt hat. Die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-198 60 041 angegebenen Verfahren zur Beschichtung gelten sinngemäß auch für Beschichtungen mit den erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen.

10 Die Beschichtung der Substrate erfolgt dabei in der Regel nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wobei man wenigstens eine erfindungsgemäße Dispersion auf das zu beschichtende Substrat in der gewünschten Stärke aufbringt und die flüchtigen Be-
standteile der Dispersionen entfernt. Dieser Vorgang kann ge-
15 wünschtenfalls ein- oder mehrfach wiederholt werden. Das Aufbrin-
gen auf das Substrat kann in bekannter Weise, z. B. durch Spritzen, Spachteln, Rakeln, Bürsten, Rollen, Walzen oder Gießen er-
folgen. Die Beschichtungsstärke liegt in der Regel in einem Be-
reich von etwa 3 bis 1000 g/m² und vorzugsweise 10 bis 200 g/m².

20 20 Die Härtung der auf dem Substrat gebildeten Filme erfolgt im All-
gemeinen durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung und ther-
misch. Dabei ist die Reihenfolge der Härtungsschritte beliebig.

25 Gegebenenfalls kann, wenn mehrere Schichten des Beschichtungsmittels übereinander aufgetragen werden, nach jedem Beschichtungs-
vorgang eine Strahlungshärtung erfolgen.

Die Strahlungshärtung erfolgt vorzugsweise durch Einwirkung ener-
30 giereicher Strahlung, also UV-Strahlung oder Tageslicht, vorzugs-
weise Licht der Wellenlänge 250 bis 600 nm oder durch Bestrahlung
mit energiereichen Elektronen (Elektronenstrahlung; 150 bis
300 keV). Als Strahlungsquellen dienen beispielsweise Hochdruck-
quecksilberdampflampen, Laser, gepulste Lampen (Blitzlicht), Ha-
35 logenlampen oder Excimerstrahler. Die üblicherweise zur Vernet-
zung ausreichende Strahlungsdosis bei UV-Härtung liegt im Bereich
von 80 bis 3000 mJ/cm².

Die Bestrahlung kann gegebenenfalls auch unter Ausschluss von
40 Sauerstoff, z. B. unter Inertgas-Atmosphäre, durchgeführt werden.
Als Inertgase eignen sich vorzugsweise Stickstoff, Edelgase, Koh-
lendioxid, oder Verbrennungsgase. Des Weiteren kann die Bestrahlung
erfolgen, indem die Beschichtungsmasse mit transparenten Me-
dien abgedeckt wird. Transparente Medien sind z. B. Kunststofffo-
45 lien, Glas oder Flüssigkeiten, z. B. Wasser.

In einem bevorzugten Verfahren erfolgt die Aushärtung kontinuierlich, indem man das mit der erfindungsgemäßen Zubereitung behandelte Substrat mit konstanter Geschwindigkeit an einer Strahlungsquelle vorbeiführt. Hierfür ist es erforderlich, dass die Aushärtungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Zubereitung ausreichend hoch ist.

Diesen unterschiedlichen zeitlichen Verlauf der Härtung kann man sich insbesondere dann zu Nutze machen, wenn sich an die Be-
schichtung des Gegenstandes noch ein Verarbeitungsschritt anschließt, bei dem die Filmoberfläche in direkten Kontakt mit einem anderen Gegenstand tritt oder mechanisch bearbeitet wird.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Dispersionen liegt darin, dass man die beschichteten Gegenstände unmittelbar im Anschluss an die Strahlungshärtung weiterverarbeiten kann, weil die Oberfläche nicht mehr klebt. Andererseits ist der vorgehärtete Film noch so flexibel und dehnbar, dass der Gegenstand noch verformt werden kann, ohne dass der Film dabei abplatzt oder reißt.

Selbst wenn keine Verformung des Gegenstandes vorgesehen ist, kann sich das sogenannte Dual-Cure-Verfahren vorteilhaft erweisen, denn die mit dem vorgehärteten Film versehenen Gegenstände können besonders einfach transportiert und gelagert werden, z. B. in Stapeln. Darüber hinaus bietet das Dual-Cure-Verfahren den Vorteil, dass die Beschichtungsmassen in Dunkelbereichen (Bereiche, die für die Strahlung nicht zugänglich sind) chemisch nachhärten können und somit noch ausreichende Materialeigenschaften unabhängig von der Bestrahlung erreicht werden. Des Weiteren härteten Spritznebelniederschläge kleb- und emissionsfrei aus.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Dispersion, wie zuvor beschrieben, zur Beschichtung von Substraten aus Metall, Holz, Papier, Keramik, Glas, Kunststoff, Textil, Leder, Vlies oder mineralischen Baustoffen.

Besonders bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen Dispersionen als oder in Außenbeschichtungen, bevorzugt von Gebäuden oder Gebäudeteilen, Straßenmarkierungen, Beschichtungen auf Fahrzeugen und Flugzeugen.

Die erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen eignen sich mit besonderem Vorteil zur Beschichtung von Substraten, die sich bei Temperaturen bis 160 °C beschichten lassen, insbesondere von metallischen Substraten wie Eisen oder Aluminium. Besondere Vor-

17

teile zeigen die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel bei der Verwendung als Automobilklarlacke.

Die erfindungsgemäß hergestellten wässrigen Polyurethandispersio-
5 nen zeigen gegenüber bekannten ähnlichen Produkten eine hohe Kratzfestigkeit bei gleichzeitig guter Chemikalienfestigkeit, eine gute Witterungsstabilität und gute mechanische Eigenschaften sowie gute Lackeigenschaften in den nicht belichteten Bereichen.

10 Die nachstehenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, aber nicht beschränken.

Beispiele

15 Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich angegebene Teile und Prozente auf das Gewicht.

Die angegebenen Kontaktwinkel wurden über den Kontaktwinkel eines Wassertropfens bestimmt, wie in Adamson, Physical Chemistry of
20 Surfaces, Chapter X, 5. Auflage, Wiley Verlag, New York, beschrieben.

Die Härte der Beschichtung wurde als Bleistifthärte ermittelt, wie es in Organic Coatings, Science and Technology, Vol. 2,
25 S. 128, Wiley Verlag, New York 1994, beschrieben ist. Der Glanzverlust wurde wie in Beispiel 2d) angegeben bestimmt.

Die angegebenen Molekulargewichte wurden durch Gelpermeations-chromatographie (Polystyrolstandard, Elutionsmittel: Tetrahydrofuran, UV-Detektion) bestimmt.

Beispiel 1

Herstellen einer Dual-Cure-Polyurethanacrylatdispersion mit ver-
35 kappten Isocyanatgruppen

1a) Herstellen des Präpolymeren:

In einem Rührkessel wurden 455 Teile 2-Hydroxyethylacrylat, 377
40 Teile 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 2,3 Teile 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol, 1,2 Teile Hydrochinonmonomethylether vorgelegt, 0,5 Teile Dibutylzinndilaurat und 1500 Teile des Isocyanurats von Hexamethylen-1,6-diisocyanat zugegeben und 5 Stunden bei 60 °C gerührt. Danach wurde mit 500 Teilen Aceton verdünnt.

1b) Herstellen der wässrigen Polyurethandispersion:

150 Teilen der hergestellten Lösung wurden 1,4 Teile Thioglykolsäure, 1,6 Teile Butanon-2-oxim und 1,8 Teile Triethylamin zuge-

5 mischt. Der Ansatz wurde 8 Stunden bei 40 °C gehalten. Danach wurde er in Wasser dispergiert und das Aceton abdestilliert.

1c) Herstellen und Testen von Lackfilmen:

10 Die hergestellte wässrige Dispersion wurde mit 4 % eines Gemischs von gleichen Teilen an Benzophenon und 1-Hydroxycyclohexylphenylketon als Photoinitiator versetzt und in Schichtdicken von ca. 40 µm auf verschiedene Substrate aufgetragen. Die Filme wurden über Nacht bei Raumtemperatur abgelüftet, danach 15 Minuten bei 60 °C
15 getempert und auf einem Transportband bei 10 m/Minute mit zwei UV-Lampen (80 W/cm) bestrahlt. Der Kontaktwinkel war 62°. Danach wurde eine Lackschicht noch 15 Minuten bei 150 °C getempert. Ergebnis: Kontaktwinkel 74°; Bleistifthärte: 2 H. Dies zeigt, dass Hydrophilie und Härte durch die zusätzliche thermische Behandlung
20 verbessert werden können. Die belichteten und getemperten Lackschichten zeigten im Xenon-Test nach DIN 53387 (Gerät: Xenotest 1200 der Fa. Heraeus, Hanau) nach 1000 Stunden keinen Glanzabfall und keine Vergilbung.

25 Vergleichsversuch 1

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurden beim Herstellen der Polyurethandispersion statt 1,6 Teile Butanon-2-oxim 1,2 Teile Methanol zugesetzt. Nach dem Bestrahlen mit UV-Lampen
30 betrug der Kontaktwinkel 62°, nach dem nachfolgenden 15 Minuten Tempern bei 150 °C 71° und die Bleistifthärte 1H.

Beispiel 2

35 Herstellen einer Dual-Cure-Polyurethanacrylatdispersion mit überschüssigen OH-Gruppen und separater Zumischung von verkappten Isocyanaten

2a) Herstellen eines Allophanats aus Hexamethylendiisocyanat und
40 2-Hydroxyethylacrylat:

Die Herstellung erfolgte gemäß DE-A-198 60 041, Experim. Teil 1.1, Produkt Nr. 6. Hexamethylendiisocyanat wurde unter Stickstoffbedeckung mit 40 mol% (bezogen auf das Isocyanat) 2-Hydroxyethylacrylat vermischt und auf 80 °C erwärmt. Nach Zugabe von 200 Gew.-ppm (bezogen auf Diisocyanat) N,N,N-Trime-thyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium-2-ethylhexanoat wurde die Tempe-

19

ratur langsam auf 120 °C erhöht und bei dieser Reaktionstemperatur gehalten. Bei einem Isocyanatgehalt der Mischung von 13,5 Gew.-% wurde die Reaktion durch Zugabe von 250 Gew.-ppm Di(2-Ethylhexyl)phosphat (bezogen auf Diisocyanat) gestoppt. Das Reaktionsgemisch wurde dann im Dünnschichtverdampfer bei 135 °C und 2,5 mbar von nicht-umgesetztem Hexamethylendiisocyanat befreit. Das Produkt hatte nach der Destillation einen NCO-Gehalt von 13,5 Gew.-% und eine Viskosität von 810 mPas bei 23 °C.

10 2b) Herstellen des Präpolymeren:

In einem Rührkessel wurden 26 Teile 2-Hydroxyethylacrylat, 0,2 Teile 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol, 0,1 Teile Hydrochinonmonomethylether vorgelegt. Dann wurden 0,02 Teile Dibutylzinndilaurat und 15 152 Teile des wie vorstehend angegeben hergestellten Allophanats aus Hexamethylendiisocyanat und 2-Hydroxyethylacrylats zugegeben und die resultierende Mischung 3 Stunden bei 70 °C gerührt.

2c) Herstellen der wässrigen Polyurethandispersion:

20

Nach Zugabe von 2,6 Teilen Thioglykolsäure wurde weitere 3 Stunden bei 70 °C gerührt und abgekühlt. Die Mischung wurde mit 100 Teilen Aceton verdünnt und mit 3,5 Teilen Triethylamin und 23 Teilen Diethanolamin versetzt. Danach wurden 50 Teile einer 25 70 %igen Lösung des Umsetzungsproduktes von Dimethylpyrazol mit dem Isocyanurat von Isophorondiisocyanat in Methylmethyleketon eingerührt und 200 Teile Wasser innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Es resultierte eine stabile Dispersion mit einer Teilchengröße von 320 nm.

30

2d) Herstellen und Testen von Lackfilmen:

Die gemäß 2c) hergestellte Dispersion wurde mit 3 Gew.-% des in 1c) angegebenen Photoinitiatorgemisches vermischt und damit wurden 35 auf verschiedenen Substraten Lackfilme in einer Dicke von ca. 40 µm hergestellt. Die Filme wurden über Nacht bei Raumtemperatur gelüftet und anschließend 15 Minuten bei 60 °C getempert. Danach wurden Proben der Filme in den Versuchen A1, A2 und A3 unterschiedlich gehärtet und zwar

40

Versuch A1: Strahlenhärtung auf einem Transportband 10 m/Min. mit 2 UV-Lampen (80 W/cm);

Versuch A2: Im Trockenofen 30 Min. bei 150 °C gehärtet;

45

Versuch A3: Strahlenhärtung wie A1, danach Härtung wie A2.

20

Nach den Härtungen A1 bis A3 waren alle Filme physikalisch trocken und durchgehärtet (Fingernageltest).

Die Beurteilung der Kratzfestigkeit erfolgte in einem Scheuer-
5 test, bei dem mit einem Scotch Brite Gewebe unter einem Gewicht von 750 g 50 Doppelhübe ausgeführt wurden. Der Verkratzungsgrad wurde über die Bestimmung des Glanzabfalls (vor und nach entsprechender Beanspruchung) bestimmt.

10 Im Scotch Brite-Test (50 Doppelhübe) ergab sich bei den Versuchen A1 bis A3 ein Glanzverlust von: A1:16; A2:35; A3:12.

Beispiel 3

15 Herstellen einer Dual-Cure-Polyurethanacrylatdispersion mit verkappten Isocyanaten und OH-Gruppen in verschiedenen Molekülen

3a) Herstellung des Präpolymeren:

20 In einem Rührkessel wurden 26 Teile 2-Hydroxyethylacrylat, 0,2 Teile 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol, 0,1 Teile Hydrochinonmonomethylether vorgelegt. 0,02 Teile Dibutylzinndilaurat und 152 Teile eines Allophanats aus Hexamethylendiisocyanat und 2-Hydroxyethylacrylat (hergestellt gemäß Beispiel 2a) wurden zuge-
25 mischt und das Gemisch 3 Stunden bei 70 °C gerührt.

3b) Herstellen der Polyurethandispersion:

Es wurden 2,6 Teile Thioglykolsäure zugemischt, das Reaktionsge-
30 misch weitere 3 Stunden bei 70 °C gerührt und abgekühlt. Danach wurde der Ansatz mit 100 Teilen Aceton verdünnt, 3,5 Teile Triethylamin und 23 Teile Diethanolamin zugegeben und 50 Teile einer 70 %igen Lösung des Umsetzungsproduktes von Dimethylpyrazol mit dem Isocyanurat des Isophorondiisocyanats in Methylethylketon
35 eingerührt und 200 Teile Wasser innerhalb von 15 Minuten zuge- tropft. Es entstand eine stabile Dispersion mit einer Teilchen-größe von 320 nm.

3c) Herstellen und Testen von Lackfilmen:

40 In die Polyurethandispersion wurden 3 Gew.-% des in Beispiel 1c) genannten Photoinitiatorgemisches eingemischt und mit der Mischung wurden Lackfilme einer Schichtdicke von ca. 40 µm auf verschiedene Substrate aufgebracht. Die Filme wurden über Nacht bei Raumtempe-
45 ratur gelüftet und danach 15 Minuten lang bei 60 °C getempert. Danach wurden Proben der getemperten Filme wie folgt gehärtet:

21

Versuch A4: Strahlenhärtung auf einem Transportband 10 m/Min. mit 2 UV-Lampen (80 W/cm);

Versuch A5: Im Trockenofen 30 Min. bei 150 °C gehärtet.

5

Nach den Härtungen A4 und A5 waren die Filme physikalisch trocken und durchgehärtet (Fingernageltest). Im wie in Beispiel 2d) aus geführten Scotch Brite-Test (50 Doppelhübe) ergab sich beim Versuch A4 ein Glanzverlust von 16 und beim Versuch A5 ein Glanzverlust von 35.

Beispiel 4

Herstellen einer Dual-Cure-Polyurethanacrylatdispersion mit verkappten Isocyanaten und OH-Gruppen in einem Molekül

4a) Herstellen des Präpolymeren:

In einem Rührkessel wurden 100 Teile eines gemäß Beispiel 2a) hergestellten Allophanats aus Hexamethylendiisocyanat und 2-Hydroxyethylacrylat, 0,13 Teile 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol, 0,1 Teile Hydrochinonmonomethylether vorgelegt. Nach Zumischen von 0,02 Teilen Dibutylzinndilaurat und 17,5 Teilen 3,5-Dimethylpyrazol wurde das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei 70 °C gerührt.

25

4b) Herstellen der Polyurethandispersion:

Dem erhaltenen Reaktionsgemisch wurden 3,3 Teile Thioglykolsäure zugemischt, dieses dann weitere 3 Stunden bei 70 °C gerührt und abgekühlt. Der NCO-Gehalt betrug 3%. Nach Zumischen von 9,6 Teilen Diethanolamin und 4,4 Teilen Triethylamin wurde in Wasser dispergiert.

35

Die gemäß 4b) hergestellte Dispersion wurde mit 3 Gew.-% des in 1c) angegebenen Photoinitiatorgemischs vermischt und damit wurden auf schwarz eingefärbten Glasplatten Filme mit einer Schichtdicke von ca. 40 µm hergestellt, die alle über Nacht bei Raumtemperatur 40 gelüftet und danach 15 Minuten lang bei 60 °C getempert wurden. Die Filmproben wurden dann in den Versuchen A6 bis A9 wie folgt gehärtet:

Versuch A6: Strahlenhärtung auf einem Transportband 10 m/Min.;

45

Versuch A7: Im Trockenofen 30 Min. bei 150 °C gehärtet;

22

Versuch A8: Nach Härtung wie in A7 Strahlenhärtung wie A6;

Versuch A9: Nach Zumischung von 3 Gew.-% von tert.-Butylbenzoat
Härtung wie in A7.

5

An den nach der Härtung erhaltenen physikalisch trockenen Filmen
hatten diese die folgenden Bleistifthärten: A6: <6B; A7: <6B; A8:
3B; A9: 4B. Es zeigte sich, dass durch Zumischen von Peroxiden
zur Dispersion vor deren Härtung die Härte der resultierenden ge-
10 härteten Filme noch erhöht werden kann. Zur Beurteilung der
Kratzfestigkeit wurde wie in Beispiel 2d) angegeben im Scotch
Brite-Test (50 Doppelhübe) der Glanzverlust bei den bei den Ver-
suchen A6 bis A9 resultierenden Filmen mit folgenden Ergebnissen
ermittelt: A6: 47; A7: 16; A8: 29; A9: 27.

15

Beispiel 5

Herstellen einer Dual-Cure-Polyurethanacrylatdispersionen mit
verkappten Isocyanaten und OH-Gruppen in einem Molekül unter Zu-
20 satz von Reaktivverdünnner

Es wurde wie in Beispiel 4 verfahren, jedoch wurden der Disper-
sion vor ihrer Verarbeitung zu Filmen auf schwarz eingefärbten
Glasplatten neben 3 Gew.-% der in Beispiel 1c) angegebenen In-
25 itiatormischung noch 43 Gew.-% Trimethylolpropantriacrylat als
Reaktivverdünnner zugemischt. Die resultierenden ca. 40 µm dicken
Filme wurden nach dem Ablüften über Nacht und dem anschließenden
15-minütigem Tempern bei 60 °C wie folgt gehärtet:

30 Versuch A10: im Trockenofen 30 Min. 140 °C, danach Strahlenhärtung
auf Transportband 10 m/Min. mit 2 UV-Lampen (80 W/cm) an Luft;

Versuch A11: im Trockenofen 30 Min. 140 °C, danach Strahlenhärtung
auf Transportband 10 m/Min. mit 2 UV-Lampen (80 W/cm) unter
35 Stickstoff;

Versuch A12: Strahlenhärtung auf Transportband 10 m/Min. mit 2
UV-Lampen (80 W/cm) an Luft, danach im Trockenofen 30 Min. 140 °C;

40 Versuch A13: Strahlenhärtung auf Transportband 10 m/Min. mit 2
UV-Lampen (80W/cm) unter Stickstoff, danach im Trockenofen
30 Min. 140 °C.

23

Zur Beurteilung der Kratzfestigkeit wurde wie in Beispiel 2d) angegeben im Scotch Brite-Test (50 Doppelhäbe) der Glanzverlust bei den bei den Versuchen A10 bis A13 resultierenden Filmen mit folgenden Ergebnissen ermittelt:

5

A10: 94; A11: 8; A12: 34; A13: 13. Ein Zusatz von Reaktivverdünner und eine Härtung unter Stickstoff tragen danach zu einer Erhöhung der Kratzfestigkeit bei. Die Chemikalienstabilität des Versuchs A13 wurde über die Temperatur bestimmt, ab der eine

10 Schädigung der Oberfläche eintrat:

Die Werte Wasser >75 °C, Schwefelsäure 49 °C, Baumharz >75 °C und Keratin 60 °C belegen gute Beständigkeiten. Die Flexibilität gemäß Erichsen (DIN 53156) beträgt 4,5 mm.

15

Beispiel 6

Dual-Cure-Polyurethandispersionen mit einer Mischung von Isocyanaten

20

6a) Herstellen eines Allophanats aus Hexamethylendiisocyanat und 2-Hydroxyethylacrylat:

Hexamethylendiisocyanat wurde unter Stickstoffbedeckung mit 25 40 mol% (bezogen auf das Isocyanat) 2-Hydroxyethylacrylat vermischt und auf 80 °C erwärmt. Nach Zugabe von 200 Gew.-ppm (bezogen auf Diisocyanat) N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium-2-ethylhexanoat wurde die Temperatur langsam auf 120 °C erhöht und bei dieser Reaktionstemperatur gehalten. Bei einem Iso- 30 cyanatgehalt der Mischung von 13,5 Gew.-% wurde die Reaktion durch Zugabe von 250 Gew.-ppm Di(2-ethylhexyl)phosphat (bezogen auf Diisocyanat) gestoppt. Das Reaktionsgemisch wurde dann im Dünnschichtverdampfer bei 135 °C und 2,5 mbar von nicht-umgesetztem Hexamethylendiisocyanat befreit. Das Produkt hatte nach der 35 Destillation einen NCO-Gehalt von 13,5 Gew.-% und eine Viskosität von 810 mPas bei 23°C.

6b) Herstellen der wässrigen Polyurethandispersion:

40 In einem Rührkessel wurden 80 Teile des Allophanats aus Beispiel 6a), 20 Teile des Isocyanurats von Isophorondiisocyanat (Vestanat® T1890, Fa. Hüls), 12,4 Teile Decandiol, 0,13 Teile 2,6-Ditert.-Butyl-p-kresol, 0,1 Teile Hydrochinonmonomethylether und 0,03 Teile Dibutylzinndilaurat vorgelegt. Dann wurden 9,9 Teile 45 Hydroxyethylacrylat zugegeben und die resultierende Mischung 3 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach Zugabe von 2 Teilen Thioglykolsäure und 1,1 Teilen Methanol wurde weitere 4 Stunden bei 70 °C

24

gerührt und der Reaktionsansatz dann abgekühlt. Nach Zugabe von 2,3 Teilen Triethylamin wurde das resultierende Produkt in Wasser dispergiert.

5 Beispiel 7

Polyurethandispersion mit zugesetztem Reaktivverdünner

Es wurde wie in Beispiel 6 verfahren, wobei vor der Dispergierung 10 30 Teile Decandioldiacrylat zugesetzt wurden.

Beispiel 8

Dual-Cure-Polyurethandispersion mit verkappten Isocyanatgruppen
15 und Hydroxylgruppen in verschiedenen Molekülen

In einem Rührkessel wurden 140 Teile des Allophanats aus Beispiel 6a), 20 Teile des Isocyanurats von Isophorondiisocyanat (Vestanat® T1890, Fa. Hüls), 17 Teile Cyclohexan-1,4-dimethanol, 20 0,2 Teile 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol, 0,1 Teile Hydrochinonmonomethylether und 0,04 Teile Dibutylzinndilaurat vorgelegt. Dann wurden 9,9 Teile Triazol zugegeben und 3 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach Zugabe von 3 Teilen Thioglykolsäure und 4 Teilen Methanol wurde weitere 4 Stunden bei 70 °C gerührt und der Reaktionsansatz dann abgekühlt. Dann wurden 3,8 Teile Triethylamin zugegeben, 0,5 Stunden bei 70 °C gerührt, 41,6 Teile Pentaerythritriacrylat zugegeben und das resultierende Produkt in Wasser dispergiert.

30 Die Dispersionen der Beispiel 6 - 8 wurden mit 4 Gew.-% einer Photoinitiatormischung aus 1-Hydroxycyclohexylphenylketon und Benzophenon (Irgacure® 500 der Fa. Ciba) versetzt und in Schichtdicken von ca. 40 µm auf Bleche aufgetragen. Die Filme wurden über Nacht bei Raumtemperatur abgelüftet und anschließend 15 Minuten bei 60 °C getempert. Danach wurden die Filme einer Strahlenhärtung auf einem Transportband mit einer Geschwindigkeit von 10 m/min mit zwei UV-Lampen (80 W/cm) und einer anschließenden thermischen Härtung von 30 Minuten im Trockenofen bei 150 °C unterzogen. Der Verkratzungsgrad wurde über die Bestimmung des Glanzabfalls (vor und nach entsprechender Beanspruchung) bestimmt. Die Ergebnisse der Kratzbeständigkeitsprüfung sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Chemikalienbeständigkeit wurde durch Aufbringen von einer Tropfenreihe der entsprechenden Chemikalien auf dem jeweiligen lackierten Blech und Ausheizen des Blechs auf 40 einem Temperaturgradientenofen bestimmt. In Tabelle 1 sind die Temperaturen angegeben, ab denen eine Lackschädigung auftrat.

Tabelle 1:

Dispersion aus Bsp.-Nr.	Kratzbeständigkeit (Glanzabfall/%)	Chemikalienbestän- digkeit
5	6	H ₂ SO ₄ : 42 °C
		Baumharz: 61 °C
		Wasser: 65 °C
10	7	H ₂ SO ₄ : 47 °C
		Baumharz: 55 °C
		Wasser: 66 °C
15	8	H ₂ SO ₄ : 46 °C
		Baumharz: 50 °C
		Wasser: 49 °C

Beispiel 9

Dual-Cure-Polyurethandispersion mit einer Mischung von Isocyanaten

In einem Rührkessel wurden 90 Teile des Allophanats aus Beispiel 6a), 10 Teile des Isocyanurats von Isophorondiisocyanat (Vestanat® T1890, Fa. Hüls), 12,42 Teile Decandiol, 0,13 Teile 2,6-Ditert.-Butyl-p-kresol, 0,1 Teile Hydrochinonmonomethylether und 0,03 Teile Dibutylzinnlaurat vorgelegt. Dann wurden 5,5 Teile 1,2,4-Triazol zugegeben und weitere 3 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach Zugabe von 2 Teilen Thioglykolsäure und 5,3 Teilen Trimethylolpropan wurde weitere 4 Stunden bei 70 °C gerührt und der Reaktionsansatz dann abgekühlt. Nach Zugabe von 2,3 Teilen Triethylamin wurde das resultierende Produkt in Wasser dispergiert. Die anwendungstechnische Beurteilung erfolgte durch Bestimmung der Kratzbeständigkeit und der Chemikalienbeständigkeit, wie zuvor bei den Beispielen 6 - 8 beschrieben. Zusätzlich wurde die Härte der Filme nach DIN 50359 sowie deren Vergilbung (farbmetrisch gemäß DIN 6174, 0°-Wert) bestimmt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 2 wiedergegeben. Zum Vergleich dient die erfindungsgemäße Dispersion aus Beispiel 4.

Tabelle 2:

Dispersion aus Bsp.-Nr.	Kratzbeständigkeit (Glanzabfall/%)	Chemikalienbeständigkeit	Härte (N/mm ²)	Vergilbung
9	2,9	H ₂ SO ₄ : 44 °C Baumharz: 57 °C Wasser: 59 °C	146	3,5
4	8,5	H ₂ SO ₄ : <37 °C Baumharz: <37 °C Wasser: <37 °C	139	6,8

15 Wie die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfung zeigen, lassen sich die bereits guten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Dispersion 4 bei Einsatz eines Gemischs von Isocyanaten nochmals verbessern.

20 Beispiel 10 - 12

Es wurde wie in Beispiel 9 verfahren, wobei das Decandiol durch ein anderes kurzketiges Diol ausgetauscht wurde. Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfung sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3:

Dispersion aus Bsp.-Nr.	Diol	Kratzbeständigkeit (Glanzabfall/%)	Chemikalienbeständigkeit
10	Hexandiol	4,4	H ₂ SO ₄ : 48 °C Baumharz: 75 °C Wasser: 75 °C
11	HCP ¹⁾	7,4	H ₂ SO ₄ : 43 °C Baumharz: 38 °C Wasser: 43 °C
12	CHDM ²⁾	4,3	H ₂ SO ₄ : 42 °C Baumharz: 71 °C Wasser: 61 °C

¹⁾ Bis(hydroxycyclohexyl)-propan

²⁾ Cyclohexandimethylol

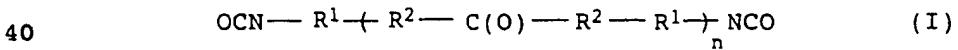
Patentansprüche

- 5 1. Mit UV-Strahlung sowie thermisch härtbare wässrige Polyurethandispersionen, im Wesentlichen aufgebaut aus
- a) aliphatischen Polyisocyanaten mit einer NCO-Funktionalität von 2 bis 4,5,
 - 10 b) Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe sowie mindestens einer in Gegenwart eines Photoinitiators mit UV-Strahlung polymerisierbaren C=C-Doppelbindung,
 - 15 c) aliphatische Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reagierenden Hydroxyl-, Mercapto-, primären und/oder sekundären Aminogruppen mit einem Molekulargewicht unter 500 g/mol,
 - 20 d) Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe sowie mindestens einer Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe,
 - 25 e) mindestens einer basischen Verbindung für eine Neutralisation oder Teilneutralisation der Säuregruppen der Verbindungen d),
 - f) einem Isocyanat-Blockierungsmittel (f1), das Isocyanatgruppen in blockierte Isocyanatgruppen mit einer Deblockierungstemperatur im Bereich von 70 bis 160 °C umwandelt, oder Zusatz einer niedermolekularen Verbindung (f2), die blockierte Isocyanatgruppen enthält, sowie
 - 30 g) gegebenenfalls weitere von den Verbindungen b) bis f) verschiedene Verbindungen, die nur eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe aufweist,
- 35 wobei die mit einem stöchiometrischen Überschuss an NCO Gruppen im Verhältnis zu Hydroxylgruppen hergestellten Reaktionsprodukte von a) mit b) und c) mit zur Dispergierbarkeit in wässrigem Medium hinreichenden Mengen an Verbindungen d) und e) umgesetzt und durch Reaktion mit Isocyanat-Blockierungsmitteln (f1) blockierte Isocyanatgruppen in das Molekül eingeführt oder Verbindungen (f2), die blockierte Isocyanat-
- 40
- 45

28

gruppen enthalten, zugegeben wurden, und Verbindungen b) als Zusatz enthalten.

2. Polyurethandispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie im Polyurethan mit UV-Strahlung polymerisierbare C=C-Doppelbindungen, Hydroxylgruppen und blockierte Isocyanatgruppen enthalten.
 3. Polyurethandispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Verbindungen mit durch UV-Strahlung polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen und Hydroxylgruppen sowie Verbindungen mit blockierten Isocyanatgruppen enthalten.
 4. Polyurethandispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Verbindungen mit durch UV-Strahlung polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen, über Isocyanat eingebaute aliphatische Kohlenwasserstoffdiole mit einem Molekulargewicht von unter 500 g/mol, freie Hydroxylgruppen sowie Verbindungen mit blockierten Isocyanatgruppen enthalten.
 5. Polyurethandispersionen enthaltend durch UV-Strahlung polymerisierbare C=C-Doppelbindungen und Hydroxylgruppen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus Isocyanurat-, Biuret- oder Allophanat-Gruppen enthaltenden aliphatischen Polyisocyanaten aufgebaut sind.
 6. Polyurethandispersionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente a) wenigstens eine Verbindung Va) mit zwei freien Isocyanatgruppen, mindestens einer Allophanatgruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindung, wobei direkt an die Doppelbindung eine Carbonylgruppe oder ein Sauerstoffatom in Etherfunktion gebunden ist, umfasst.
 7. Polyurethandispersionen nach Anspruch 6, wobei die Verbindung Va) ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin

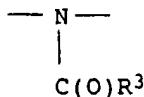
n für eine ganze Zahl von 1 bis 10 steht,

45

29

R¹ für eine zweiwertige aliphatische oder alicyclische C₂- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit oder eine aromatische C₆- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit steht,

5 R² in jeder Wiederholungseinheit einmal für -NH- und einmal für



10

steht, wobei R³ für einen von einem Alkohol A durch Abstraktion des H-Atoms von der alkoholischen Hydroxylgruppe abgeleiteten Rest steht, wobei der Alkohol A zusätzlich wenigstens eine radikalisch polymerisierbare C=C-Doppelbindung aufweist und wobei direkt an die Doppelbindung eine Carbonylgruppe oder ein Sauerstoffatom in Etherbindung gebunden ist.

20 8. Polyurethandispersionen nach einem der Ansprüche 6 oder 7, wobei die Komponente a) wenigstens eine Verbindung Va) und wenigstens ein weiteres, davon verschiedenes Polyisocyanat umfasst.

25 9. Polyurethandispersionen enthaltend durch UV-Strahlung polymerisierbare C=C-Doppelbindungen und Hydroxylgruppen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus den Allophanaten von Hexamethylendiisocyanat und Hydroxyethylacrylat und/oder Mischungen davon aufgebaut sind.

30

10. Polyurethandispersionen enthaltend durch UV-Strahlung polymerisierbare C=C-Doppelbindungen und Hydroxylgruppen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus Isocyanurat-, Biuret- oder Allophanatgruppen enthaltenden aliphatischen Polyisocyanaten als Baustein a), Hydroxyalkyl(meth)acrylaten als Baustein b), aliphatischen Diolen eines Molekulargewichts von unter 500 g/mol als Baustein c) und Monothio- oder Mono-hydroxycarbonsäuren als Baustein d) aufgebaut sind.

35 40 11. Polyurethandispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zugesetzte Reaktivverdünner enthalten.

12. Polyurethandispersionen nach Anspruch 1, dass sie zugesetzte übliche Lackzusatzstoffe enthalten.

45

30

13. Polyurethandispersionen mit durch UV-Strahlung polymerisierbare C=C-Doppelbindungen und Hydroxylgruppen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% ihres Feststoffgehalts einen Photoinitiator enthalten.
14. Polyurethandispersionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie wenigstens einen thermischen Initiator enthalten.
15. Polyurethandispersionen nach Anspruch 14, wobei der thermische Initiator eine Halbwertszeit bei 60 °C von mindestens einer Stunde aufweist.
16. Polyurethandispersionen nach einem der Ansprüche 14 oder 15, wobei es sich bei dem thermischen Initiator um wenigstens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe handelt, die auch nach Umsetzung mit einer Isocyanatgruppen-haltigen Verbindung befähigt ist, thermisch Radikale freizusetzen.
17. Polyurethandispersionen nach einem der Ansprüche 14 bis 16, wobei der thermische Initiator Benzpinakol oder ein Derivat davon umfasst.
18. Verwendung der Polyurethandispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Beschichtung von Substraten, die sich bei Temperaturen bis zu 160 °C beschichten lassen.
19. Verwendung einer Polyurethandispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Beschichtung von Substraten aus Metall, Holz, Papier, Keramik, Glas, Kunststoff, Textil, Leder, Vlies oder mineralischen Baustoffen.
20. Verwendung einer Polyurethandispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 17 als oder in Außenbeschichtungen, bevorzugt von Gebäuden oder Gebäudeteilen, Straßenmarkierungen, Beschichtungen auf Fahrzeugen und Flugzeugen.
21. Verwendung der Polyurethandispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 als Automobilklarlacke.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 00/09559

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/67 C08G18/80 C09D175/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 607 820 A (ARMSTRONG WORLD INDUSTRIES) 10 June 1988 (1988-06-10) page 2, line 25 -page 7, line 35; claims 1,3-5,7-10; example 1; tables 1,5 ---	1
A	EP 0 098 752 A (RESEM) 18 January 1984 (1984-01-18) page 5, line 5 -page 8, line 7; claims 1-3; examples ---	1
A	EP 0 902 040 A (BASF) 17 March 1999 (1999-03-17) page 2, line 46 -page 4, line 34; claim 1 ---	1 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

10 January 2001

17/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 00/09559

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	DE 198 60 041 A (BASF) 29 June 2000 (2000-06-29) cited in the application page 2, line 65 -page 5, line 47; claims 1-20; table 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09559

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2607820	A 10-06-1988	BR CA CH CN DE GB HK IT KR MX NL SG US JP JP JP US	8706609 A 1332093 A 680622 A 87107321 A,B 3741385 A 2199335 A,B 60692 A 1233418 B 9101523 B 168832 B 8702942 A,B, 61192 G 5102774 A 1041185 B 1557941 C 63156870 A 5089376 A	19-07-1988 20-09-1994 30-09-1992 22-06-1988 09-06-1988 06-07-1988 21-08-1992 31-03-1992 15-03-1991 10-06-1993 01-07-1988 04-09-1992 07-04-1992 04-09-1989 16-05-1990 29-06-1988 18-02-1992
EP 98752	A 18-01-1984	IT DE ES ES JP JP JP US	1153000 B 3372101 D 523741 D 8503698 A 1933565 C 6043476 B 59030814 A 4497932 A	14-01-1987 23-07-1987 16-03-1985 16-06-1985 26-05-1995 08-06-1994 18-02-1984 05-02-1985
EP 902040	A 17-03-1999	DE JP	19739970 A 11140146 A	18-03-1999 25-05-1999
DE 19860041	A 29-06-2000	WO	0039183 A	06-07-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09559

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C08G18/67 C08G18/80 C09D175/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
A	FR 2 607 820 A (ARMSTRONG WORLD INDUSTRIES) 10. Juni 1988 (1988-06-10) Seite 2, Zeile 25 -Seite 7, Zeile 35; Ansprüche 1,3-5,7-10; Beispiel 1; Tabellen 1,5 ---	1
A	EP 0 098 752 A (RESEM) 18. Januar 1984 (1984-01-18) Seite 5, Zeile 5 -Seite 8, Zeile 7; Ansprüche 1-3; Beispiele ---	1
A	EP 0 902 040 A (BASF) 17. März 1999 (1999-03-17) Seite 2, Zeile 46 -Seite 4, Zeile 34; Anspruch 1 ---	1
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungstermin einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

10. Januar 2001

17/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/09559

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A,P	DE 198 60 041 A (BASF) 29. Juni 2000 (2000-06-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 65 -Seite 5, Zeile 47; Ansprüche 1-20; Tabelle 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern .als Aktenzeichen

PCT/EP 00/09559

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 2607820 A	10-06-1988	BR	8706609 A	19-07-1988
		CA	1332093 A	20-09-1994
		CH	680622 A	30-09-1992
		CN	87107321 A, B	22-06-1988
		DE	3741385 A	09-06-1988
		GB	2199335 A, B	06-07-1988
		HK	60692 A	21-08-1992
		IT	1233418 B	31-03-1992
		KR	9101523 B	15-03-1991
		MX	168832 B	10-06-1993
		NL	8702942 A, B,	01-07-1988
		SG	61192 G	04-09-1992
		US	5102774 A	07-04-1992
		JP	1041185 B	04-09-1989
		JP	1557941 C	16-05-1990
		JP	63156870 A	29-06-1988
		US	5089376 A	18-02-1992
EP 98752 A	18-01-1984	IT	1153000 B	14-01-1987
		DE	3372101 D	23-07-1987
		ES	523741 D	16-03-1985
		ES	8503698 A	16-06-1985
		JP	1933565 C	26-05-1995
		JP	6043476 B	08-06-1994
		JP	59030814 A	18-02-1984
		US	4497932 A	05-02-1985
EP 902040 A	17-03-1999	DE	19739970 A	18-03-1999
		JP	11140146 A	25-05-1999
DE 19860041 A	29-06-2000	WO	0039183 A	06-07-2000